

УДК 661.715.7+665.642.5-404+662.75

СЕЛЕКТИВНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТИЛ- И ЭТИЛАЦЕТАТА В АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ПРИСУТСТВИИ H-ZSM-5¹

© 2020 г. Н. А. Dabbagh¹, *, J. Hassanpour¹, **

¹Catalysis Research Laboratory, Department of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, 84156-83111 Iran

*E-mail: dabbagh@cc.iut.ac.ir

**E-mail: hasanpour.chem@gmail.com

Поступила в редакцию 13.08.2018 г.

После доработки 20.06.2020 г.

Принята к публикации 10.07.2020 г.

Исследование посвящено каталитической конверсии метил- и этилацетата в ароматические углеводороды в присутствии H-ZSM-5. Реакции исследовались в реакторе с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении и температуре 370°C. Распределение продуктов оценивали с помощью метода ГХ-МС. Установлено, что изменение массового расхода сырья в час (WHSV) существенно влияет на распределение углерода в продуктах превращения данных сложных эфиров. Дезактивацию катализатора в ходе реакции оценивали по изменению конверсии сырья и селективности образования продуктов. Преимуществом предложенного подхода является возможность синтеза повышающих октановое число полиалкилароматических соединений (моноциклических ароматических углеводородов) из сложных эфиров с высоким выходом. Также произведена оценка времени безрегенеративного пробега катализатора; установлено, что в реакции превращения этилацетата катализатор дольше сохраняет активность, чем при конверсии метилацетата.

Ключевые слова: H-ZSM-5, метилацетат, этилацетат, ароматические углеводороды, моторное топливо

DOI: 10.31857/S0028242120060040

Ввиду истощения запасов ископаемого сырья для производства топлива, усилия последних лет в данной области были сфокусированы на разработке способов производства альтернативного топлива (биотоплива) из возобновляемого сырья [1]. Конверсия метанола в бензин (MTG-процесс) в присутствии катализатора H-ZSM-5 является хорошо изученным процессом [2]. Катализатор H-ZSM-5 представляет собой кристаллический алюмосиликат, имеющий брэнстедовские кислотные центры и структуру пор, образованную из 10-членных колец [3]. Данный катализатор используется в процессе MTG, поскольку характеризуется превосходным сочетанием высокой активности и формоселективности, низкой скоростью дезактивации вследствие коксообразования и высокой гидротермальной стабильностью [4].

Синтез углеводородов (УВ) в присутствии H-ZSM-5 может быть осуществлен не только из метанола. Известен целый ряд исследований, посвященных получению УВ в присутствии H-ZSM-

5 из ряда органических субстратов: спиртов, таких как этанол [5–7], *n*-пропанол [8], *n*-бутанол [9], *изо*-бутанол [10] и пентанол [11]; из простых эфиров, таких как диметиловый [12], ди-*n*-гексиловый [13] эфиры; *n*-гексана [13]; ацетона [14, 15], циклопентанона [14] и пропаналя [16].

По сравнению с другими органическими оксигенатами, сложные эфиры, такие как метил- и этилацетат, гораздо реже используются в качестве исходного сырья для синтеза УВ [14, 17]. J. Fuhse с соавт. [18] изучал превращение производных некоторых карбоновых кислот в присутствии катализатора H-ZSM-5. Показано, что метилацетат в изученных условиях инертен, а другие сложные эфиры, такие как пропилацетат, бутилацетат, этилпропионат и этилбутират, превращаются в ароматические УВ. Использование метил- и этилацетата в качестве сырья для синтеза УВ представляет интерес, поскольку они содержат больше углерода и кислорода, чем метанол, а в ходе их превращения не происходит образования токсичных альдегидов [19]. Хотя в качестве модельной реакции производства углеводородного топлива и химических соединений из биодизеля исследовалось превращение метилоктаноата в присутствии

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0028242120060040 для авторизованных пользователей.

катализатора H-ZSM-5 [20], исчерпывающие исследования конверсии сложных эфиров в ароматические УВ до сих пор не проведены.

В рамках продолжения работ нашей группы, посвященных изучению влияния добавки метил- и этилацетата на такие свойства бензинов, как упругость паров по Рейду (УПР), кривая разгонки, индекс фракционного состава, плотность и октановое число по исследовательскому методу (ОЧИ) [19], данное исследование сфокусировано на превращении метил- и этилацетата в присутствии цеолита H-ZSM-5 при различной массовой скорости подачи сырья и температуре 370°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цеолит Na-ZSM-5 (Si/Al = 8.7) синтезировали и переводили в H-ZSM-5 согласно процедуре, описанной J.R. Anderson с соавторами [21]. Кривые термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД-NH₃), удельная поверхность образца по БЭТ и рентгеновские дифрактограммы синтезированного образца были ранее проанализированы и опубликованы в [22].

Конверсию метил- и этилацетата изучали в присутствии 1 г катализатора H-ZSM-5 при 370°C (данная температура выбрана в качестве оптимальной для исследования превращения оксигенатов в бензин, согласно литературным данным [23, 24]). Реакцию проводили в вертикальном проточном реакторе, изготовленном из стекла Ругех и снабженном карманом для термopары, вытянутым к центру слоя катализатора. Около 20 мл объема реактора над слоем катализатора было заполнено стеклянными шариками (Ругех) для подогрева потока сырья. Конверсию реагентов поддерживали на минимально возможном уровне за счет предварительной обработки катализатора в токе сухого азота в течение 16 ч при 400°C. Регенерацию катализатора проводили *in situ* за счет нагревания до 400°C в токе воздуха (16 ч) и кислорода (2 ч). Все экспериментальные данные получали из анализа усредненного состава продуктов после 4 ч от начала реакции при подаче 20 мл метил- или этилацетата на цеолит H-ZSM-5 (Si/Al = 8.7 [22]) при 370°C, давлении 1 атм и различных значениях массовой скорости подачи сырья (WHSV: 0.8, 2.0, 3.5, 5 и 8.0 ч⁻¹).

Состав жидких продуктов реакции определяли с помощью газовой хроматографии на приборе Agilent 6890N, снабженном капиллярной колонкой HP-5 (длина 30 м, внешний диаметр 0.32 мм, толщина пленки 0.25 мкм, стационарная фаза 5% фенилметилполисилоксан). Идентификацию продуктов проводили с помощью ГХ-МС-спектрометра Fisons 9060, снабженного капиллярной колонкой HP-5 (30 м). Полную степень превращения сырья в каждом эксперименте определяли, исходя

из остаточного процентного содержания сложного эфира (метилацетата и этилацетата) в жидкой фазе согласно результатам ГХ-МС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние массового расхода (WHSV) исследовали в реакции синтеза УВ из метил- и этилацетата. Концентрацию полученных УВ (бензола, толуола и др.) в жидкой фазе определяли с помощью метода ГХ-МС (табл. 1 и 2, ч. 3).

Как можно заметить в табл. 1, при объемных скоростях 2.0, 3.5, 5.0 и 8.0 ч⁻¹ метилацетат превращался в жидкие продукты; при скорости 0.8 ч⁻¹ образование жидких продуктов не происходило. Степень превращения, концентрацию оксигенатов и суммарную концентрацию ароматических УВ, включая моноциклические (соединения с одним бензольным кольцом) легкие ароматические и полициклические (соединения, содержащие два или три сконденсированных кольца) тяжелые ароматические УВ в составе жидких продуктов определяли на основании данных ГХ-МС (табл. 1, ч. 1). Важно отметить, что конверсию метилацетата в каждом эксперименте определяли путем вычитания количества непрореагировавшего метилацетата из общего количества продуктов (100%) в жидкой фазе, а ее значения находились между 95.51 и 99.14%, в зависимости от условий реакции (табл. 1, ч. 1). Основная масса жидких продуктов состояла из ароматических соединений. Согласно предыдущим работам [4–16], в составе продуктов желательно иметь высокую концентрацию моноциклических ароматических УВ. Примечательно, что количество моноциклических и полициклических ароматических УВ в продуктах реакции при объемной скорости 3.5, 5.0 и 8.0 ч⁻¹ (образцы 2, 4 и 6) относительно постоянно, в то время как при 2.0 ч⁻¹ (образец 1) содержание моноциклических ароматических УВ наименьшее.

Для дальнейшего исследования были построены зависимости концентрации соединений с различным количеством атомов углерода (табл. 1, ч. 2) от WHSV (рис. 1). При объемной скорости 2.0 ч⁻¹ наблюдалось два максимума концентрации: для соединений с 9 и 12 атомами углерода. Поскольку при объемной скорости 2.0 ч⁻¹ в составе продуктов наблюдалась наивысшая концентрация тяжелых ароматических УВ (C₁₁₊), данная объемная скорость не подошла для этого превращения. Как видно на рис. 1, при скорости подачи 5.0 ч⁻¹ кривая имеет широкий пик нормального распределения количества атомов углерода в ароматических УВ с максимумом при C₈. Согласно результатам анализа состава продуктов (табл. 1) и их оценки (рис. 1), количество изомеров ксилола (сумма C₈) при объемной скорости 5.0 ч⁻¹ возрастает, а коли-

Таблица 1. Результаты превращения метилацетата в присутствии H-ZSM-5 при различных условиях реакции*

	Образец	1	2	3	4	5	6
	WHSV, ч ⁻¹	2	3.5	5	5	5	8
	Время реакции, ч	4	4	2	4	8	4
Часть 1	Непрореагировавший метилацетат, %	1.60	1.57	0.76	2.94	4.49	1.22
	Конверсия, %	98.4	98.43	99.14	97.06	95.51	98.78
	Оксигенаты	1.96	0.92	1.89	3.96	24.77	2.08
	Неароматические углеводороды	0.0	0.0	2.37	2.63	1.07	2.42
	Ароматические углеводороды	96.44	97.51	94.98	90.47	69.67	94.28
	Моноциклические соединения	54.99	79.42	68.33	73.63	54.87	75.52
	Полициклические соединения	41.65	18.09	26.65	16.84	14.80	18.76
Часть 2	Продукт, %						
	C ₆	0.37	0.43	2.12	3.23	—	2.56
	C ₇	2.24	3.18	5.68	3.6	1.82	5.07
	C ₈	15.39	21.22	25.07	21.25	9.86	25.73
	C ₉	21.49	25.80	24.55	24.95	18.52	24.95
	C ₁₀	18.08	29.37	18	23.96	26.88	16.58
	C ₁₁	9.46	6.89	7.95	7.04	8.69	7.91
	C ₁₂	14.53	4.33	7.5	0.55	3.56	6.91
	C ₁₃	9.73	4.82	3.71	4.01	0.34	3.20
	C ₁₄	2.93	1.30	0.4	1.88	0.0	0.4
	C ₁₅	0.67	0.17	0.0	0.0	0.0	0.0
	C ₁₆₊	1.75	0.0	0.0	0.0	0.0	0.97
Часть 3	Бензол	0.37	0.43	0.86	3.23	—	0.72
	Толуол	2.24	3.18	5.68	3.60	1.82	4.93
	Ксилолы**	14.96	19.91	23.83	20.07	9.39	24.19
	Триметилбензол	18.44	18.84	18.93	14.58	13.50	17.52
	Тетраметилбензол***	11.3	17.06	10.11	13.90	16.04	6.41
	Пентаметилбензол	0.37	0.91	0.25	0.36	0.22	—
	Этилбензол	0.43	1.31	1.24	1.18	0.47	1.54
	Пропилбензол	0.0	0.0	0.0	0.18	0.12	0.1
	Диэтилбензол	0.1	0.74	0.19	0.74	0.43	0.29
	Метилэтилбензол	2.41	5.74	3.81	8.91	4.14	5.47
	Диметилэтилбензол	3.13	5.69	2.28	3.96	4.21	2.54
	Производные индена	6.97	5.21	8.49	7.47	9.51	7.97
	Производные нафталина	30.04	12.73	15.28	8.7	3.29	13.26
	Производные azulena	2.89	0.19	0.0	0.64	0.0	0.66
	Производные фенантрена	1.75	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	C ₁₁₊	39.07	17.51	19.56	13.48	12.56	19.39

* Распределение жидких продуктов определяли с помощью ГХ-МС.

** Сумма изомерных ксилолов.

*** Сумма 1,2,4,5- и 1,2,3,5-тетраметилбензолов.

Таблица 2. Результаты конверсии этилацетата в присутствии H-ZSM-5 при различных условиях*

	Образец	1	2	3	4
	WHSV, ч ⁻¹	2	3.5	5	5
	Время реакции, ч	4	4	4	8
Часть 1	Непрореагировавший метилацетат, %	21.74	0.0	0.0	0.0
	Конверсия, %	78.16	100	100	100
	Оксигенаты	21.17	0.3	0.79	0.76
	Неароматические углеводороды	0.0	0.0	0.0	0.0
	Ароматические углеводороды	56.99	99.7	99.21	99.24
	Моноциклические соединения	34.58	65.25	62.54	56.61
	Полициклические соединения	22.41	34.45	36.67	42.63
Часть 2	Продукт, %				
	C ₆	0.0	1.32	2.51	1.87
	C ₇	5.42	7.72	11.73	11.36
	C ₈	12.31	24.74	27.48	23.69
	C ₉	12.82	20.76	17.14	15.31
	C ₁₀	7.9	18.57	13.52	11.88
	C ₁₁	8.52	11.18	10.29	11.36
	C ₁₂	7.25	10.96	12.00	16.02
	C ₁₃	2.77	4.45	4.36	6.26
	C ₁₄	0.0	0.0	0.18	0.48
	C ₁₅	0.0	0.0	0.0	0.64
	C ₁₆₊	0.0	0.0	0.0	0.37
Часть 3	Бензол	0.0	1.32	2.51	1.87
	Толуол	5.42	7.72	11.73	11.36
	Ксилолы**	10.44	19.88	24.14	21.11
	Триметилбензол	4.77	9.61	8.73	8.74
	Тетраметилбензол***	0.0	1.21	0.54	0.53
	Пентаметилбензол	0.0	0.0	0.0	0.0
	Этилбензол	1.87	4.86	3.33	2.58
	Пропилбензол	0.0	0.30	0.22	0.17
	Диэтилбензол	1.52	1.07	0.0	0.0
	Метилэтилбензол	7.27	8.58	5.13	3.98
	Диметилэтилбензол	1.15	6.52	3.21	5.01
	Производные индена	4.96	9	8.27	5.78
	Производные нафталина	17.45	25.45	27.27	35.34
	Производные azulena	0.0	0.0	0.0	0.0
	Производные фенантрена	0.0	0.0	0.18	1.35
	C ₁₁₊	18.54	26.59	26.84	35.13

* Распределение жидких продуктов определяли с помощью ГХ-МС.

** Сумма изомерных ксилолов.

*** Сумма 1,2,4,5- и 1,2,3,5-тетраметилбензолов.

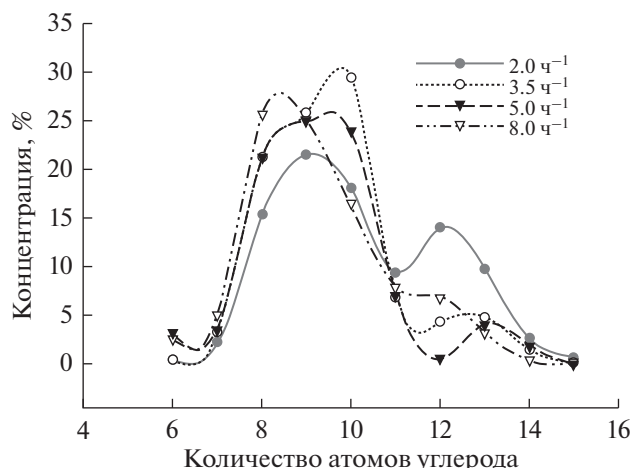


Рис. 1. Распределение углеводородов по числу атомов углерода в жидких продуктах превращения метилацетата при различных WHSV (табл. 1, образцы 1, 2, 4 и 6).

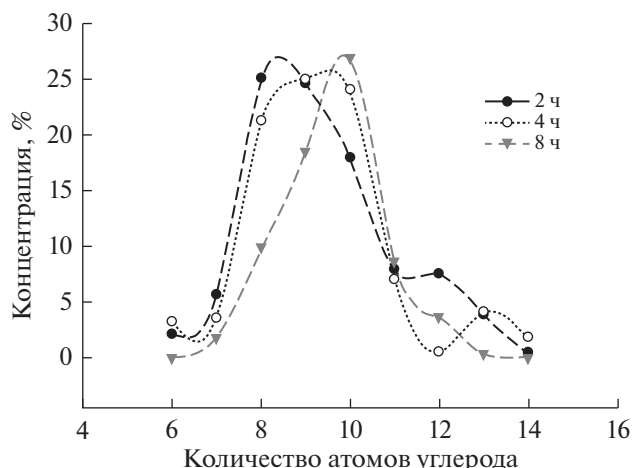


Рис. 2. Распределение углеводородов по числу атомов углерода в жидких продуктах превращения метилацетата при разном времени реакции (табл. 1, образцы 3–5) и WHSV = 5.0 ч⁻¹.

чество тяжелых ароматических УВ (C_{11+}) снижается, вследствие чего возрастает октановое число конечного продукта и улучшается его качество.

Дезактивацию катализатора изучали при объемной скорости 5.0 ч⁻¹ при различном времени реакции — 2, 4 и 8 ч; с увеличением времени происходит небольшое снижение степени превращения (табл. 1, образцы 3–5). Сравнение результатов ГХ-МС и оценки распределения атомов углерода в продуктах (рис. 2) подтверждают факт снижения степени превращения и увеличение концентрации тяжелых ароматических УВ с увеличением времени, тем самым демонстрируя влияние времени реакции на образование УВ.

Во второй части работы изучали влияние WHSV (2.0, 3.5 и 5 ч⁻¹) на превращение этилацетата (табл. 2). Согласно результатам ГХ-МС, основными продуктами реакции, в зависимости от WHSV и времени в потоке, являлись ароматические УВ и оксигенаты. При объемной скорости 2.0 ч⁻¹ в составе продуктов обнаружены значительные количества непрореагировавшего этилацетата (21.74%) и уксусной кислоты (21.17%); это обстоятельство подтвердило тот факт, что данная скорость подачи сырья не подходит для превращения сложных эфиров в УВ (образец 1). Суммарное количество моноциклических и полициклических ароматических УВ остается практически неизменным при скоростях подачи сырья 3.5 и 5.0 ч⁻¹, однако их распределение при этом различается (табл. 2, ч. 3).

Также, как и в случае метилацетата, произведена оценка распределения УВ по количеству атомов углерода (рис. 3). При объемной скорости 5.0 ч⁻¹ наблюдается образование наибольшего количества C_8 -УВ, таким образом обеспечивается высокое октановое число и качество жидких продук-

тов. В то же время, при объемной скорости 3.5 ч⁻¹ несколько увеличивается доля C_{10} -УВ, что приводит к снижению октанового числа по сравнению с продуктами реакции при 5.0 ч⁻¹.

Влияние времени реакции (4 и 8 ч) в превращении этилацетата изучали при объемной скорости 5.0 ч⁻¹ (табл. 2, образцы 3, 4 и рис. 4). При увеличении времени реакции количество моноциклических ароматических УВ (бензола, толуола, ксилолов и триметилбензола) оставалось практически неизменным. В то же время концентрация производных нафталина и фенантрена немного увеличивалась при больших временах реакции.

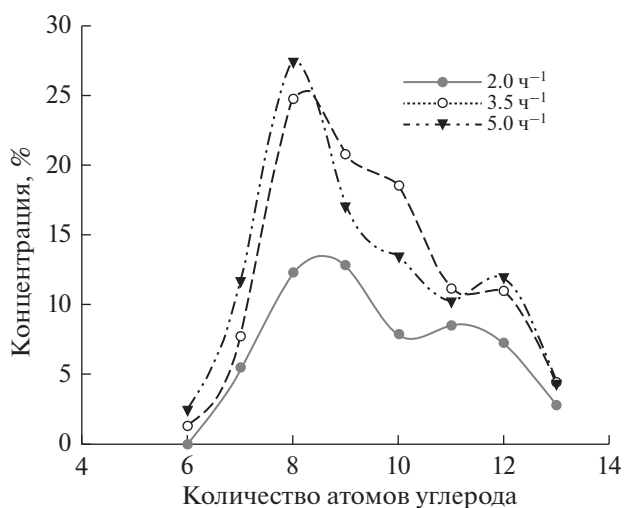


Рис. 3. Распределение углеводородов по числу атомов углерода в жидких продуктах превращения этилацетата при различных WHSV (табл. 2, образцы 1–3).

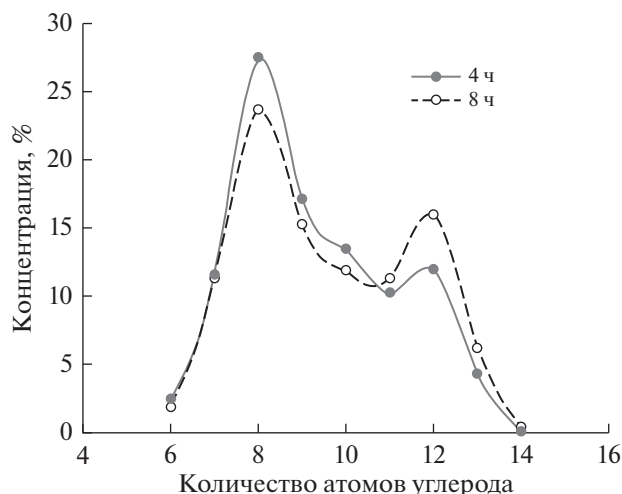


Рис. 4. Распределение углеводородов по числу атомов углерода в жидких продуктах превращения метилацетата при времени реакции 4 и 8 ч (табл. 2, образцы 3 и 4) и $WHSV = 5.0 \text{ ч}^{-1}$.

Результаты экспериментов по изучению влияния $WHSV$ на превращение метил- и этилацетата, полученные в данной работе, были сопоставлены с данными, опубликованными J. Fuhse с соавт. [18]. В своем исследовании J. Fuhse использовал H-ZSM-5 ($Si/Al = 65$) при $WHSV = 0.37 \text{ ч}^{-1}$ и 400°C . В обоих исследованиях использовались одинаковые катализаторы, однако их кислотность (соотношение Si/Al) была различной [29]. Несмотря на то, что кислотность катализатора, использованного в данной работе (H-ZSM-5 ($Si/Al = 9$)) больше, чем у H-ZSM-5 ($Si/Al = 65$), при объемной скорости 0.8 ч^{-1} жидкие продукты не

образовывались. Кроме того, при объемной скорости 2.0 ч^{-1} происходит образование нежелательных продуктов реакции, включая оксигенаты и тяжелые УВ (C_{11+}). Из этого можно сделать вывод о том, что $WHSV$ является эффективным фактором для контроля образования УВ.

На рис. 5 показано сравнение концентрации различных УВ, полученных в результате конверсии метил- и этилацетата в присутствии H-ZSM-5 при одинаковых реакционных условиях ($WHSV = 5.0 \text{ ч}^{-1}$, время реакции 4 ч). Как видно из рис. 5, превращение метилацетата сопровождалось образованием большего количества УВ C_8 , чем превращение этилацетата.

Согласно сообщению Federal Communications Commission (FCC), главным преимуществом смеси данных ароматических углеводородов является высокое октановое число. ОЧИ смеси *изо*-октана/*н*-октана с данными ароматическими углеводородами составляет 124–171 [30, 31].

Таким образом, H-ZSM-5 проявляет активность в реакции превращения метил- и этилацетата в ароматические УВ (толуол, ксилол, триметилбензол, тетраметилбензол и этилбензол) при 370°C и давлении 1 атм. Объемная скорость ($WHSV$) 5.0 ч^{-1} является оптимальным значением для превращения метил- и этилацетата в УВ. Сравнение количества образующихся в реакции УВ показывает, что из метилацетата можно получить большее количество моноциклических ароматических УВ, чем из этилацетата. Выход бензола и толуола может быть минимизирован за счет изменения $WHSV$. Оценена стабильность катализатора по изменению состава продуктов во времени при превращении обоих типов сырья. При конверсии этил-

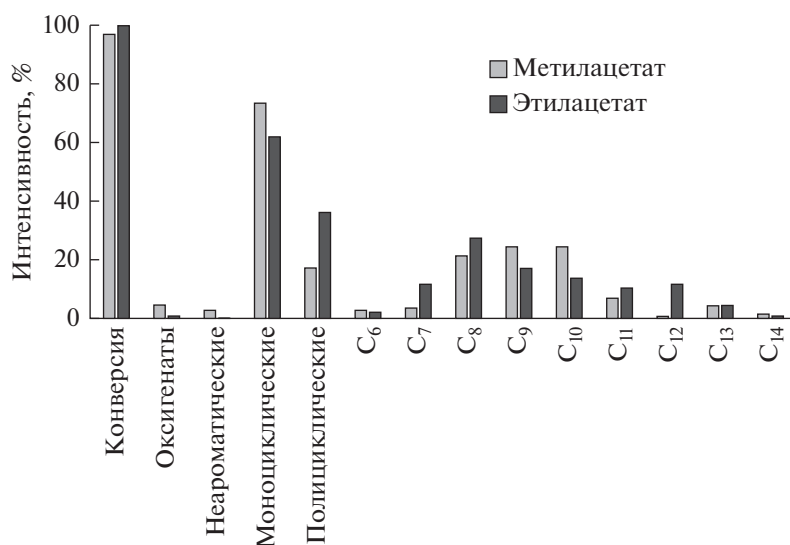


Рис. 5. Сравнение состава жидких продуктов превращения метилацетата и этилацетата при $WHSV = 5.0 \text{ ч}^{-1}$ и времени реакции 4 ч (табл. 1, образец 4 и табл. 2, образец 3).

ацетата стабильность катализатора выше, чем при превращении метилацетата. Результаты работы свидетельствуют о том, что метил- и этилацетат могут быть сырьем для получения моноциклических ароматических УВ с высоким выходом при контролируемых условиях реакции. Образующиеся в ходе реакции смеси ароматических УВ при смешении с *изо*-октаном могут служить топливом с высоким октановым числом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа поддержана Center of Excellence of Chemistry and Research Council of Isfahan University of Technology.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Hossein A. Dabbagh; ORCID: 0000-0003-3186-2423

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hu C., Yang Y., Luo J., Pan P., Tong D., Li G. // Chem. Sci. Eng. 2011. V. 5. P. 188.
2. Feng W., Gao X., Ding C., Jia Y., Wang J., Zhang K., Liu P. // Appl. Organomet. Chem. 2017. V. 31. P. e3625.
3. Khadzhiev S.N., Gerzeliev I.M., Dement'ev K.I. // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. P. 357.
4. Shi J., Wang Y., Yang W., Tang Y., Xie Z. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 8877.
5. Schulz J., Bandermann F. // Chem. Eng. Technol. 1994. V. 17. P. 179.
6. Derouane E.G., Nagy J.B., Dejaifve P., van Hooff J.H., Spekman B.P., Védérine J.C., Naccache C. // J. Catal. 1978. V. 53. P. 40.
7. Narula C.K., Davison B.H., Keller M. // Patent US № 14123363. 2014.
8. Ihm S.K., Park Y.K., Lee S.W. // Appl. Organomet. Chem. 2000. V. 14. P. 778.
9. Varvarin A.M., Khomenko K.M., Brei V.V. // Fuel. 2013. V. 106. P. 617.
10. Peters M.W., Taylor J.D. // Patent US № 8373012. 2013.
11. Narula C.K., Davison B.H., Keller M. // Patent US № 9278892. 2016.
12. Zhang K., Kurumov S.A., Su X., Snatenkova Y.M., Bukina Z.M., Kolesnichenko N.V., Wu W., Khadzhiev S.N. // Petrol. Chemistry. 2017. V. 57. P. 1036.
13. Afroukhteh-Langaroudi N., Tarighi S., Khonakdara H.A. // Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. P. 457.
14. Chang C.D., Lang W.H., Silvestri A.J. // Patent US № 3907915. 1975.
15. Khadzhiev S.N., Dement'ev K.I., Gerzeliev I.M. // Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. P. 3.
16. Hoang T.Q., Zhu X., Sooknoi T., Resasco D.E., Malinson R.G. // J. Catal. 2010. V. 271. P. 201.
17. Chang C.D., Silvestri A.J. // J. Catal. 1977. V. 47. P. 249.
18. Fuhse J., Bandermann F. // Chem. Eng. Technol. 1987. V. 10. P. 323.
19. Dabbagh H.A., Ghobadi F., Ehsani M.R., Moradmand M. // Fuel. 2013. V. 104. P. 216.
20. Danuthai T., Jongpatiwut S., Rirksomboon T., Osuwan S., Resasco D.E. // Appl. Catal. A. 2009. V. 361. P. 99.
21. Rajadhyaksha R.A., Anderson J.R. // J. Catal. 1980. V. 63. P. 510.
22. Hassanpour J., Zamani M., Dabbagh H.A. // Appl. Organomet. Chem. 2018. V. 32. P. e4133. <https://doi.org/10.1002/aoc.4133>
23. Penick J.E., Yurchak S., Zahner J.C. // Patent US № 4404414. 1983.
24. Song B., Li Y., Cao G., Sun Z., Han X. // Chem. Sci. Eng. 2017. V. 11. P. 564.
25. Diao Z., Wang L., Zhang X., Liu G. // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 135. P. 452.
26. Bjørgen M., Joensen F., Holm M.S., Olsbye U., Lillerud K.P., Svelle S. // Appl. Catal. A. 2008. V. 345. P. 43.
27. Firoozi M., Baghalha M., Asadi M. // Catal. Commun. 2009. V. 10. P. 1582.
28. Diao Z., Wang L., Zhang X., Liu G. // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 135. P. 452.
29. Rodríguez-González L., Hermes F., Bertmer M., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A., Simon U. // Appl. Catal. A. 2007. V. 328. P. 174.
30. Hobson G.D. Modern Petroleum Technology, 5th Edition, Part II. Wiley, 1984.
31. Satterfield C.N. Heterogeneous Catalysis in Practice. New York: McGraw-Hill, 1980.